

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

① **BLACK BORDERS**

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008839344

WPI Acc No: 1991-343360/ 199147

XRAM Acc No: C91-148121

XRPX Acc No: N91-262688

**Electrophotographic toner - comprises fine spherical particles contg.  
specific polyester type resin and charge-controlling agent**

Patent Assignee: TOYOBO KK (TOYM )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 3229268	A	19911011	JP 9024675	A	19900202	199147 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9024675 A 19900202

Abstract (Basic): JP 3229268 A

An electrophotographic toner comprises fine spherical particles contg. a charge-controlling agent. The particles contain resin as the main material which contains polyester having a glass transition pt. of 40 deg.C. or higher and a softening pt. of 80-150 deg.C. as the main component. The toner contains 70% or more (number average) of particles which have an average particle dia. of 1-30 microns and a sphericity of 0.7 or more, and contain 70% or more (number average) of particles which have a particle dia. of 0.5D-0.2D, where D is average particle dia..

The polyester type resin particles are prepared, e.g. by polymerising a vinyl monomer which contains a pair ion to an ionic-gp. contg. polyester, in an aq. dispersion contg. the polyester as the main component. The charge-controlling agent is, e.g., pigments or resin particles or inorganic particles having average particle dia. of 2 microns or less.

USE/ADVANTAGE - Useful for a copying machine, laser printer, etc.. The polyester particles used have good moisture resistance, good fixing properties, sharp melting properties, good anti-offsetting properties, etc.. Since the addition of the charge-controlling agent improves the stability of the electric charge of the toner, sharp non-fogged images are obtd. even on continuous copying. (12pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; TONER; COMPRISE; FINE; SPHERE; PARTICLE; CONTAIN; SPECIFIC; POLYESTER; TYPE; RESIN; CHARGE; CONTROL; AGENT

Derwent Class: A89; G08; P84; S06; T04

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E01D; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1; T04-G04

Plasdoc Codes (KS): 0231 1291 1990 2541 2651 2667 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 143 144 231 393 575 592 593 604 608 658 659 725

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-229268

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)10月11日

G 03 G 9/087

7144-2H G 03 G 9/08 331  
381

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 平2-24675

⑰ 出 願 平2(1990)2月2日

⑱ 発 明 者 前 田 郷 司 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合  
研究所内

⑲ 発 明 者 堀 田 泰 業 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合  
研究所内

⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

(1) ガラス転移点が40℃以上、軟化点が80～150℃の、ポリエステルを主成分とする樹脂を主材として含有し、かつ平均粒径が1～30μmであり真球度(短径と長径の比)が0.7以上の粒子が数平均で70%以上存在し、平均粒径をDとしたとき0.5Dから2.0Dの範囲に入る粒径の粒子が数平均で70%以上存在する、球状微粒子である電子写真用トナーであって、前記微粒子が荷電制御剤を含むことを特徴とする電子写真用トナー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はトナーに関する。さらに詳しくは、静電写真方式の複写機、レーザープリンタ、等における現像剤に用いられる電子写真用トナーに関する。

る。

(従来の技術)

一般に静電写真方式とは、セレン、アモルファスシリコン、酸化亜鉛等の無機系、あるいは、ジアゾ化合物、色素等の有機系の(多くの場合ドラム状に加工された)光導電性物質(：感光ドラム)を、まず一様に帯電させ、次いで画像変調された光を照射することにより静電潜像を形成、該静電潜像に静電気力にて粉体を付着せしめることにより現像し、必要に応じて紙あるいはフィルム等の基材上に粉体を転写した後、加圧、加熱等の方法により定着するものである。静電写真方式は現在、複写機、レーザープリンタ等に広く用いられている。

静電写真方式において感光ドラム上の静電潜像を現像し、最終的には紙あるいはフィルム等の基材に転写されて画像を形成する粉体をトナーと称する。これらトナーは、通常、ガラスビーズ、鉄粉、フェライト等の担体粒子(：キャリア)と混合され、いわゆる現像剤として用いられる。

従来、静電写真の現像剤に用いられるトナーとしては、熱可塑性樹脂（主材）に着色剤、荷電剤、潤滑剤、流動性改良剤、分散助剤、等を加えて凝縮した後に粉碎、さらに分級する、いわゆる粉碎法によって作製される粒子が用いられてきた。

あるいは、近年では一部に、エマルジョン重合法、懸濁重合法、シード重合法等によるトナーの研究が行なわれている。

これらトナーには図々の物理的あるいは化学的特性が要求される。

前述したように、静電写真方式における両面複写プロセスは帯電したトナーの静電転写の繰り返しである。従ってトナーの帯電特性に対する要求には多くのものがある。トナーに電荷を付与する方法には図々の方法が提案され、また実用化されているが、多くの場合、ともに混合することにより現像剤を構成するところの担体粒子（：キャリア）との摩擦により帯電させる方法が一般的である。この場合においては、トナーの帯電量は摩擦の程度、時間によらず一定値であることが望

まれる。なぜならば、トナーの帯電量が変化した場合、感光ドラム上の静電潜像上に付着するトナー量が変化するために、複写画像の濃度の変動が生ずるからである。

担体粒子（：キャリア）との摩擦帯電をすみやかに行うためには、また感光ドラム上の静電潜像へ、あるいは、感光ドラム上から紙、フィルム等の基材へすみやかな転写が行われるためには、当然のことながらトナーは良好なる流動性を示すことが必要である。

感光ドラム上の静電潜像とトナーは静電気力にて結合している。そのため、感光ドラムから紙、フィルム等の基材へ転写する際には、基材側にバイアス電圧を印加することがある。基材およびトナーはこの電圧に耐えるだけの隠蔽性を有することが必要である。多くの場合基材として用いられる紙はその性質上潜像によって隠蔽性が大きく低下する。そのため、この隠蔽性は、事実上トナーのみが担うことになる。

基材上に転写されたトナーは加熱あるいは加圧

等により定着される。加熱あるいは加圧されたトナーはすみやかに溶融あるいは塑性変形し基材に密着する必要がある。この際に、必要以上に粘性が低下するなどして画像の品質を落とすことがあってはならない。また同時に定着ロール部に付着すること等があってはならない。

以上の述べてきたこれらトナーに要求される特性は、当然のことながら、長期の保存、あるいは繰り返しの使用においても変化するようなことがあってはならない。複写画像となった後においても、長期間にわたり画像品質を保持しなければならない。また他への移行、転写等があってはならない。

カラー画像の複写を行う場合には、顔料混色の3原色、シアン、マゼンタ、イエローの各色のトナーを備える必要がある。これらのカラートナーには印刷用のプロセスインクと同様に、各々に所定の反射分光特性、および色重ねを行った際の色再現性が要求される。またこれらカラートナーは、透明フィルム上に複写を行い、オーバーヘッドプロ

ジェクタ等によりスクリーン上に投影することにより画像を観察する場合にも見え、假れた分光透過特性をも併せ持つ必要がある。

近年では、複写画像の品質を高めるために、より小さい粒径とシャープな粒度分布がトナーに要求される傾向にある。

さらに複写画像そのものを形成するこれらトナーは、人体に危害を及ぼし、健康を損なうような毒物成分を含むことなど例外であり、十分な安全性、衛生性を有する必要があることは言うまでもない。

（発明が解決しようとする課題）

以上、トナーに要求される特性等について述べてきたが、従来より用いられてきたトナーはそれらを完全に満足するものではない。

多くのトナーでは連続使用による繰り返し現像において、トナーと担体粒子との衝突、およびそれら粒子と感光ドラム表面との接触による、トナー、担体粒子および感光ドラム表面の相互劣化によって、得られる画像の濃度が変化しあるいは劣

放電温度が増大し画像品質が低下する。

感光ドラム上の静電潜像上に付着するトナー量を増すことにより複写画像の濃度を増大しようとする通常背景濃度が増大する、いわゆるカブリを生ずる。

感光ドラム上の静電潜像から紙等の基材に、バイアス電圧の印加によりトナーを転写する際、特に温度の影響により基材の絶縁性が低下した状況下において、トナーが十分な絶縁性を有していないために、感光ドラムとの間に放電を生じ、感光ドラム上の電荷が中和されるために静電潜像が破壊され、静電潜像に付着していたトナーが四散し、結果として複写画像品質が著しく低下（いわゆる白抜け）することがある。

紙あるいはフィルム等の基材上に転写されたトナーの定着に関しては、トナーの軟化温度の制御、さらに詳しくは、温度と熔融粘度との関係を厳しく管理する必要がある。より具体的には定着温度までは固体として機能し、かつ所定の定着温度においてすみやかに熔融する、いわゆるシャープメ

ルト特性が要求される訳であるが、これを実現するのは困難であり、実際にはかなりの高温での定着が行なわれているのが現状である。

また基材への定着性を優先するあまり、定着ロールへの付着が皆無とは云いがたい状態にある。多くの場合この問題点を解決するために、定着ロールにシリコンオイル等の離型補助剤を塗布するなどの対策がとられる。その場合、逆に離型補助剤の基材への付着が問題になる。また定期的に離型補助剤の補充等が、装置の保守管理が面倒になる。

軟化温度を低く抑えたトナーにおいては、熱によって容易に溶解する性質ゆえに、多くは取扱いやあるいは保存中に凝集する傾向にあり、特に長期間の保存において、流動性が大きく悪化する。また、多くのトナーは環境の湿度の影響によって、その摩擦帯電性および流動特性が悪化する。

カラー画像の複製を目的とするトナーにおいては、多くの場合、顔料により、着色が行われる。この場合、減法混色の3原色、シアン、マゼンタ、

イエローの各色において、所定の反射分光特性を得ることは比較的容易である。しかしながら、多くの場合、透明性が不良となるために透過分光特性に問題を生じ、色重ねを行った際の色再現性が著しく低下する。この影響は、中間色の再現において、最も深刻である。またこれら透過分光特性に劣るカラートナーを用いて透明フィルム上に複写された画像を、オーバーヘッドプロジェクタ等によりスクリーン上に投影することにより観察した場合においては薄暗く濁った鮮明度に劣る色調となる。カラートナーの透過分光特性においては、トナーの主材である樹脂そのものの透明性が良好である場合には、顔料の粒径を小さくすることによりある程度改善が期待できる。しかしながらこの方法では、トナーの製造コストの大幅な上昇を避けることはできない。

複写画像の品質を高めるために、近年強く要求される傾向にある、より小さい粒径のトナーにおいては、さらに製造上の問題を議論からはずすことはできない。すなわち、従来より多くの場合、

トナーの製造方法とされてきた粉砕法においては、平均粒径において約10 $\mu$ m以下の粒子を工業的に得ることは困難である。樹脂そのものを単に粉砕するだけであれば、現状の粉砕機において、10 $\mu$ m以下の粒子を得ることはそれほど困難ではない。しかしながら、粉砕した粒子すべてが所望の粒径になるわけではないから当然分級という操作が伴う。これはすなわち分留まりが非常に落ちることを意味している。さらに、粉砕法において微小粒径トナーを製造する場合においては、主成分である熱可塑性樹脂に加えられる着色剤、荷電制御剤、流動性改質剤、粉砕補助剤等を、あらかじめ、要求される粒径以下に小さく粉砕しておかねばならず、製造コストの大幅な増加は免れ得ない。これらの理由が、粉砕法による微小粒径のトナーの製造を工業的に成立せしめることを困難ならしめている。

粉砕法により得られるトナーの形状は当然のことながら不定形でありブロードな粒度分布を示すものしか得られない。

近年、一部で行われている、エマルジョン重合法、懸濁重合法、シード重合法等によるトナーに関する研究は、以上に述べてきた粉砕法の問題点に対処する目的をもって行われているものである。

重合法により得られる粒子は、形状が球形であるために流動性に優れ、そのため均一な摩擦帯電が期待でき、さらには、重合を適度に制御することにより熱溶融特性をコントロールできる、等の優れた特性を期待できるものである。

エマルジョン重合法は、水中において、界面活性剤にて安定化された重合性単量体のミセル中で重合を行い微粒子粉体を得るものである。

エマルジョン重合法においては、シャープな粒度分布を有する粒子を得ることができる。しかしながら、安定に存在しうるミセルの大きさにより粒径が決定されるためその粒径は約0.01~0.5 $\mu$ m程度の範囲に限られ、およそ1 $\mu$ m以上の粒径を持つ粒子を作成することは困難である。

トナーに要求される粒径はほぼ数 $\mu$ m~十数 $\mu$ mに限られるため、エマルジョン重合法より得られる

粒子をそのまま静電写真用トナーに用いることはできない。

またミセルの安定化のために必須となる界面活性剤が粒子表面に残存した場合には、粒子の流動性あるいは帯電特性に影響を及ぼす可能性がある。

懸濁重合法は、水と重合性単量体とを攪拌することにより得られる懸濁系において、重合性単量体を重合し粒子を得る方法である。

懸濁重合法において、安定した系での重合は容易ではなく、また重合により均一な粒度分布を持つ微細な重合体粒子を得ることは技術的に難しい。

この理由は造粒中に粒子の合一が生じるためである。粒子の合一を防止し、重合を安定化させるために、たとえば、懸濁重合においては、重合性単量体を水系分散系中で重合するに際し、重合の進行にとともに、粒子の合一を防止するために懸濁安定剤を使用する。懸濁安定剤としては、一般に、難溶性の無機化合物、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等の難溶

性塩類、シリカ、カルシア、マグネシア、酸化チタン等の金属酸化物、珪藻土、滑石、粘土、カオリン等の鉱物、およびそれらの混合物等、あるいは水溶性混合物、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、澱粉等が用いられる。これら懸濁安定剤は、粒子表面に残存した場合に粒子の帯電特性に悪影響を及ぼすことが知られているため、重合粒子を得た後の洗浄等が必須となるが、これらを完全に取り除くことは非常に困難である。

実際にはこれら懸濁安定剤を使用した場合においても、懸濁重合法により得られる粒子の粒径範囲はおおよそ数十 $\mu$ m以上であり、また粒度分布もブロードなものとなるため、静電写真用トナーに要求される、ほぼ数 $\mu$ m~十数 $\mu$ mの範囲の粒径を得ることは困難である。

シード重合法はこれらの問題点を解決すべく提案されている重合法である。

シード重合法は、例えば、エマルジョン重合法等の他の方法により得られた粒子をシード粒子とし、シード粒子を溶剤および重合性単量体にて膨

潤させ、膨潤したシード粒子内にて重合することによりシード粒子を大きく成長させる方法である。

シード重合法においては、適当なるシード粒子を選択することにより、シャープな粒度分布を持った粒子を得ることができる。また粒子の粒径は、シード粒子と重合性単量体との膨潤率にて制御可能である。

しかしながら、シード粒子の膨潤率をむやみに上げることはできない。例えば、粒子径を十倍にすることは体積を千倍にすることに相当する。シード粒子を重合性単量体によっておよそ千倍に膨潤させた場合においては、すでにシード粒子は粒子としての形を保つことができず、場合によっては崩壊する。すなわち、膨潤率を極端に大きくすることはできず、一度に成長させることができる粒径範囲にはおのずと限界があり、せいぜい2~3倍程度である。より大きく粒子を成長させたい場合には、シード重合を繰り返す必要がある。

シード重合では、技術的には、数 $\mu$ m~十数 $\mu$ mの粒径範囲において、シャープな粒度分布を持った

粒子を得ることができる。しかしながら、シード粒子として適当な粒子を見いだすことは容易ではなく、また工程の複雑さにおいて、なによりもその製造コストが膨大になるために、およそ工業レベルにおいて静電写真用のトナーを供給する方法にはなり得ない。

すなわち、静電写真用トナーに要求される、ほぼ数 $\mu$ ～十数 $\mu$ の粒径範囲において、シャープな粒度分布を持った粒子を、工業的に低コストで製造することは、従来の重合法では非常に困難である。

なお、さらに、従来の重合法において得られる樹脂粒子はスチレン/アクリル系樹脂等に代表される、いわゆるビニル系樹脂粒子に限られている。

しかもこれら重合法により得られる樹脂粒子に対し、静電写真用トナーに必須である多くの物性を付与するために用いられる帯電制御剤、着色剤、オフセット防止剤、流動性向上剤などを添加することは容易ではない。

すなわち従来の重合法により得られる樹脂粒子

においても、トナーに要求される多くの問題点を解消するに到っていないのが現状である。

以上述べてきたように、従来のトナーは、耐湿性、すなわち帯電特性、流動特性、絶縁性等の湿度依存性、また定着性、シャープメルト性、耐オフセット性、粒度分布、透明性、色再現性、さらには製造コスト等などに多くの問題点を有する物であった。

本発明者らはかかる状況に鑑み、これら多くの要求特性を総合的に満足し、かつ工業的に生産が行えるトナーを得るべく鋭意研究を重ねた結果、次なる発明に到達した。

(課題を解決するための手段)

すなわち本発明は、ガラス転移点が40℃以上、軟化点が80～150℃の、ポリエステルを主成分とする樹脂を主材として含有し、かつ平均粒径が1～30 $\mu$ であり真球度(短径と長径の比)が0.7以上の粒子が数平均で70%以上存在し、平均粒径をDとしたとき0.5Dから2.0Dの範囲に入る粒径の粒子が数平均で70%以上存在

する、球状微粒子である電子写真用トナーであって、当該微粒子が荷電制御剤を含むことを特徴とする電子写真用トナーである。

本発明における、平均粒径が1～30 $\mu$ で、真球度(短径と長径の比)が0.7以上の粒子が数平均で70%以上存在する実質上球形で、平均粒径をDとした場合に直径が0.5Dから2Dの範囲に入る粒径の粒子が数平均で全体の70%以上を占めるというシャープな粒度分布をもつポリエステル樹脂粒子を得る方法としては、例えば、イオン性基含有ポリエステルの主成分とする水系分散体で該ポリエステルの対イオン基を含有するビニルモノマーを両イオンの当量比で0.8から2.0になるように重合させることにより製造する方法を例示することができる。

ここに、ポリエステルとは、主として、ジカルボン酸とグリコール成分とからなるポリエステルが好ましいポリエステルである。

ジカルボン酸成分には、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタ

ル酸などの芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、等の不飽和脂肪族および脂環族ジカルボン酸等がある。

必要によりトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等のトリおよびテトラカルボン酸を少量含んでも良い。

グリコール成分には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンテルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、1,4-フェニレングリコール、1,4-フェニレン

グリコールのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、等がある。

必要により、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエルスリトール等のトリオールおよびテトラオールを少量含んでも良い。

ポリエステルポリオールとしては、他に、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られる、ラクトン系ポリエステルポリオール類があげられる。

ポリエステルに含まれるイオン性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、もしくはそれらの塩等のアニオン性基、または第1級ないし第3級アミン基等のカチオン性基であり、好ましくは、スルホン酸およびその金属

塩基がある。

ポリエステルに共重合可能なスルホン酸およびその金属塩基含有芳香族ジカルボン酸としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸等の金属塩をあげることができる。金属塩としてはLi、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等の塩があげられる。特に好ましいものは5-ナトリウムスルホイソフタル酸である。

スルホン酸およびその金属塩基含有芳香族ジカルボン酸は、該分散系特に水系分散体が得られる限りその量に限定は認められないが、概ね20~500当量/1000000gの範囲内が適当である。

本発明においてポリエステルは、単独あるいは必要により2種以上併用することができる。また、熔融状態、溶液状態で、アミノ樹脂、エポキシ樹脂イソシアネート化合物等を混合することもでき、またさらに、これらの化合物と一部反応させるこ

ともできる。得られた部分反応生成物は同様に水系分散体の原料として供されることも可能である。

本発明のイオン性基含有ポリエステルを主成分とする水系分散体は公知の任意の方法によって製造することができる。すなわち、ポリエステルと水溶性有機化合物とを50~200℃であらかじめ混合し、これに水を加えるか、あるいはポリエステルと水溶性有機化合物との混合物を水に加え、40~120℃で攪拌することにより製造される。あるいは水と水溶性有機化合物との混合溶液中にポリエステルの添加し、40~100℃で攪拌して分散させる方法によっても製造される。

本発明における「対イオン基を含有するビニルモノマー」とは、ポリエステルに含有されるイオン性基の反対のイオン性基(ポリエステルに含有されるイオン性基がアニオン性基のときの対イオン性基はカチオン性基、また、ポリエステルに含有されるイオン性基がカチオン性基のときの対イオン性基はアニオン性基)を有するビニルモノマーを意味する。かかるイオン性基は、ポリエス

テルの安定な分散系とくに水系分散体を形成させる上で必須である。

対イオン性基の量はポリエステル中のイオン性基の量に対して、ビニル重合可能なモノマーを重合してなるポリマー中の対イオン性基の量が、当イオン当量比で0.8~2.0、好ましくは0.85~1.5の範囲である。かかる範囲の下限に満たないときは、微粒子の合体、成長が起こりにくく、また上限を超えても微粒子の成長に寄与しないばかりか樹脂粒子の耐水性低下等の不都合を惹起することがある。

カチオン性基含有ビニルモノマーとしては、例えば、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-N,N-ジプロピルアミノ(メタ)アクリレート、2-N,N-イソブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-(4-メルホリノ)-エチル(メタ)アクリレート、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、アミ



ノスチレン等があげられる。

また、アニオン性基含有ビニルモノマーとしては(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フロン酸、マレイン酸、フマル酸、等のカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー、スチレンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、ビニルエチルベンゼンスルホン酸、イソプロペニルベンゼンスルホン酸、2-クロロスチレンスルホン酸、2-メチル-4-クロルスチレンスルホン酸、ビニルオキシベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アクリル酸のスルホエチル、もしくはスルホプロピルエステル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の、スルホン酸基またはその塩を含有するモノマー、アジドホスホキシエチル(メタ)アクリレート、アジドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート3-クロロ-2-アジドホスホキシプロピルメタクリレート、ビス(メタ)アクリロキシエチルホスフェート、ビニルホスフェート等のリン酸基またはその塩を含有するモノマー等が

あげられる。

なお本発明の目的を達成する上で、カチオン性基含有ビニルモノマーとアニオン性基含有ポリエステルとの組合せがより望ましい。また公知のノニオン性モノマーを適宜使用することは差し支えない。

ビニルモノマーを重合させる際に使用する重合開始剤に特に制限はなく、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、過硫酸塩、過酸化水素、過マンガン酸塩等の無機過酸化物、前記無機過酸化物と亜硫酸塩、亜硫酸塩、メタ亜硫酸塩、ヒドロ亜硫酸塩、チオ硫酸塩、鉄塩、銅塩等の還元剤との水溶性レドックス系開始剤等があげられるが、安全性、工業的観点からは水溶性レドックス系開始剤が好ましい。重合性開始剤の使用量は、ビニルモノマーに対して、概ね0.1~3重量%の範囲内である。

重合温度については一般的に規定することは困

難であるが、水系媒体中に分散したポリエステル微粒子を、ビニルモノマーの重合につれて合体させ、球状に成長させる上で、ポリエステルのガラス転移点( $T_g$ )以上の温度条件を採用することが望ましく、該温度未満の条件では不定形の粒子を生成しやすい。なおポリエステルの溶剤や可塑剤を併用することにより、ポリエステルの見かけのガラス転移点(あるいは最低造膜温度)を低下させ、かかる温度以上の条件で重合させることもできる。かかる溶剤や可塑剤の種類については限定はなく、重合を阻害しない限りポリエステルの種類に応じて公知のものの中から適宜選択される。

その他の重合条件については、常法に従って実施されるが、ポリエステル微粒子の水系分散体中へ、ビニルモノマーをあらかじめ仕込み、次いで重合開始剤を滴下する手段がポリエステル微粒子の急激な合体、凝集等の問題が無いので好ましい。

得られたポリエステル樹脂粒子の水系分散液は、濾過、凍結乾燥、噴霧乾燥等の常法に従って乾燥粉体として取り出される。

かくして、本発明におけるトナーとなる、平均粒径1~30 $\mu$ mの、その短径と長径の比が0.7以上の実質球形の粒子であり、また、平均粒径をDとした場合に直径が0.5Dから2Dの範囲に入る粒径の粒子が数平均で全体の70%以上を占める比較的シャープな分布を有するポリエステル樹脂粒子を工業的に作製できる。

本発明におけるポリエステル樹脂のガラス転移点は40℃以上である。ガラス転移点がこれより低い場合には、取扱い中あるいは保存中に凝集する傾向がみられ、保存安定性に問題を生ずる場合がある。

本発明におけるポリエステル樹脂の軟化点は80~150℃の範囲である。樹脂の軟化温度をこれより低く抑えたトナーにおいては、取扱い中あるいは保存中に凝集する傾向がみられ、特に長期間の保存において、流動性が大きく悪化する場合がある。軟化点がこれより高い場合には定着性に支障をきたす。また定着ロールを高温度に加熱する必要が生じるために、定着ロールの材質、なら

びに複写される基材の材質が制限される。

本発明に用いられるポリエステル樹脂粒子の着色方法は特に限定されず、公知既存の着色剤である顔料、または染料、あるいはカーボンブラック等を用いればよい。特に分光透過特性の観点からは染料を用いることが好ましい。

染料としては、例えば、水分散性染料、ないしは水溶性染料である直接染料、酸性染料、塩基性染料等を用いることができる。

顔料としては、アゾレーキ系顔料、ローダミン系顔料、キナクリドン系顔料、等を用いることができる。

#### [CCA：荷電制御剤]

本発明における電子写真用トナーにおいては安定した電荷を与えるために荷電制御剤を使用する。

荷電制御剤としては、顔料、平均粒径2ミクロン以下の樹脂粒子、無機粒子を用いることができる。

顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、キナクリドンレッド、アゾ系金属コンプレックス

グリーン、アジン系化合物、ステアリン酸変性アジン化合物、オレイン酸変性アジン化合物、ニグロシン等のアジン系顔料、四級アンモニウム塩系化合物、Ca、Ba等のチタネート、あるいはカーボネート、アルコキシ化アミン、等の化合物等を例示することができ、これらは担体粒子（：キャリア）との摩擦により、トナーに正帯電を与える。また、カーボンブラック、ハロゲン化フタロシアニングリーン、フラバンストニイエロー、ベリレンレッド等の顔料、銅、亜鉛、鉛、鉄等の合金アゾ系化合物等は担体粒子（：キャリア）との摩擦により、トナーに負帯電を与える顔料として例示することができる。

平均粒径2ミクロン以下の樹脂粒子としては、ナイロン等のポリアミド樹脂、ウレタン系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂等の粒子を例示することができる。

無機粒子としては、タルク、雲母、カオリン、粘土などの鉱物の微粉末、シリカ、酸化チタン、マグネシア、カルシア、アルミナ等の金属酸化物

微粉末等を用いることができる。

これら荷電制御剤は少なくともトナーの表面層または表面層近傍に存在することが好ましい。より具体的には、該ポリエステル粒子の表面層にコーティング、あるいは表面に打ち込まれた状態で存在することが好ましい。表面に打ち込まれた状態で存在する場合には、該荷電制御剤の一部が露出した形態をとることが好ましい。

これら荷電制御剤は、例えば、湿式あるいは乾式にて粒子に吸着させる、あるいは吸着させた後に定着させる等の方法により処理することができるが、乾式プロセスであるメカノフュージョン法により粒子に処理する方法が好ましい。

本発明におけるトナーにおいては、例えば、アルミナ微粒子、シリカ微粒子等を流動性改質剤として添加しても良い。添加量は、特に限定されるものではないが、適正なる流動性を付与する観点より、好ましくはトナーに対し0.01～5重量%、さらに好ましくは0.1～2重量%程度である。

担体粒子（：キャリア）と混合されないで用いられるトナー：一成分系現像剤の場合にはトナーは磁性を有する必要がある。このような場合には必要に応じて、鉄、コバルト、ニッケル、あるいはそれらを主体とする合金、あるいはフェライト、マグネタイト等の酸化物を含んでも良い。

以上述べてきた着色剤、流動性改質剤等を粒子に処理する方法としては特に限定されるものではなく、公知既存の処理方法を用いることができる。これらは例えば、粒子中に分散されてもよいし、粒子に吸着させてもよく、被覆させてもよく、また、例えば乾式プロセスであるメカノフュージョン法等により粒子表面に打ち込んでよい。

本発明のトナーにおいて用いられるポリエステル樹脂は、室温において融着、凝集等がなく、また定着時においては、すみやかに粘度が低下するため良好なる定着性を示す。

本発明のトナーにおいて用いられるポリエステル樹脂は、染色における発色性に優れ、また染料に対する安定性についても優れているため良好な

る耐光（候）性を示す。

本発明におけるトナーは、透明性に優れるため、単色の場合の発色のみならず、他の色と重ねた場合の混色性が良好であるため、中間色の再現性に優れている。またオーバーヘッドプロジェクター等に用いられる透明フィルム上に画像を形成した場合には、スクリーンに投影された画像においても良好なる色調を示す。

本発明において用いられるポリエステル樹脂は比重がおよそ1.28と、他の樹脂に比較して大きいいため良好なる流動性を示す。

また本発明において用いられるポリエステル樹脂粒子は、荷電制御剤を併用した際に卓越した電荷安定性を示すものである。

（実施例）

以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらになんら限定される物ではない。なお、実施例、比較例中に樹脂等の物性は以下の方法により測定した。

・平均粒子径

島津製作所製自動粒径分布測定装置CAPA 700型により測定した。

・真球度

光学顕微鏡により測定した投影された球の図から長径と短径をはかりその長径に対する短径の比をもって真球度をはかり、1.0で真球、1.0以下になれば変形した球として判定した。

・融点、ガラス転移点

示差走査型熱量計（島津製作所製）により、昇温速度10℃/分にて測定した。

・軟化点

JIS K2351に従って測定した。

・数平均分子量（蒸気圧法）

分子蒸気測定装置（日立製作所製）により測定した。

（実施例1）

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、  
ジメチルテレフタレート 94重量部、  
ジメチルイソフタレート 95重量部、

エチレングリコール 89重量部、

ネオペンチルグリコール 80重量部、および

テトラブトキシタレート 0.1重量部

を仕込み120～230℃で120分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで

5-ナトリウムスルホイソフタル酸 8.7重量部

を加え、220～230℃で80分間反応を続け、さらに、250℃まで昇温した後、系の圧力1～10mmHgとして80分間反応を続けた結果、共重合ポリエステル（A1）を得た。

得られた共重合ポリエステル（A1）の分子量は2700、スルホン酸金属塩基は118当量/1000000gであった。スルホン酸金属塩基の量は共重合ポリエステル中の硫黄濃度の測定により求めた。また、共重合ポリエステル（A1）の組成はNMR分析の結果、

酸成分として、

テレフタル酸 48.5mol%、

イソフタル酸 49.0mol%、

5-ナトリウムスルホイソフタル酸 2.5mol%、

アルコール成分として、

エチレングリコール 61.0mol%、

ネオペンチルグリコール 39.0mol%

であった。

得られた共重合ポリエステル（A1）を粗粉砕したもの100重量部とアゾ系黄色顔料、5重量部とをボールミル混合、粉砕した後、ロールミルにて溶解混合し、黄色共重合ポリエステル（A1Y）を得た。

温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセパラブルフラスコに、得られた共重合ポリエステル（A1Y）34重量部とブチルセロソルブ10重量部とを、110℃にて溶解した後、80℃の水58重量部を添加し着色共重合ポリエステルの水系分散体（B1Y）を得た。

温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセパラブルフラスコに、着色共重合ポリエステル水系分散体（B1Y）834重量部、脱イオン水35重量部、および、ジメチルアミノエチルメタクリレート5.8重量部を入れ、

70℃に昇温した。次に過硫酸アンモニウム0.2重量部を含む水溶液100重量部を40分間にわたって滴下した後、さらに80分間70℃に保った状態で反応を続けた。その結果、黄色共重合ポリエステル水系分散体に存在したサブミクロンオーダーの粒子径の共重合体は粒子成長し、平均粒径8.7 $\mu$ m、真球度0.7以上の粒子が数平均で89%であり、直径をDとした場合に0.5D~2Dの範囲の粒径を有する粒子の占有率(個数)82%のポリエステル粒子(C1Y)を得た。その後、冷却、濾過、洗浄を行い、真空中で乾燥し黄色ポリエステル粒子(D1Y)を得た。

同様にローダミン系赤色顔料、フタロシアニン系青色顔料を用いて、マゼンタ色ポリエステル粒子(D1M)、シアン色ポリエステル粒子(D1C)を得た。

得られた黄色ポリエステル粒子(D1Y)100重量部とシリカ微粉末アエロジルR972(日本アエロジル株式会社製)2重量部と細川式

超微粉砕機を用いて混合、メカノフュージョン的にシリカ微粉末をポリエステル粒子表面に打ち込むことにより、黄色トナー(T1Y)を得、以下同様にマゼンタトナー(T1M)、シアントナー(T1C)を得た。

得られた黄色トナーそれぞれ5重量部をキャリア(平均粒径80 $\mu$ mの球状還元鉄粉)95重量部と混合し、2成分系電子写真用現像剤を得た。キャリアと混合後のトナーの帯電量は

(T1Y) -81  $\mu$ C/g

(T1M) -78  $\mu$ C/g

(T1C) -71  $\mu$ C/g

であった。これらの現像剤を用い、アモルファス・シリコンを感光体とする電子写真方式のカラー複写機により紙上に連続5000枚の複写を行った。得られた複写物はカブリおよびカスレが無く、鮮明で良好なる画像を示した。

また帯電特性、流動特性、絶縁性等の温度依存性、また定着性、シャープメルト性、耐オフセット性、等にも特に問題は認められなかった。

#### (実施例2)

温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセパラブルフラスコに、実施例1において得られた共重合ポリエステル(A1)34重量部とブチルセロソルブ10重量部とを、110℃にて溶解した後、80℃の水56重量部を添加し共重合ポリエステルの水系分散体(B2)を得た。

温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセパラブルフラスコに、共重合ポリエステル水系分散体(B2)834重量部、脱イオン水35重量部、および、ジメチルアミノエチルメタクリレート5.8重量部を入れ、70℃に昇温した。次に過硫酸アンモニウム0.2重量部を含む水溶液100重量部を40分間にわたって滴下した後、さらに80分間70℃に保った状態で反応を続けた。その結果、共重合ポリエステル水系分散体に存在したサブミクロンオーダーの粒子径の共重合体は粒子成長し、平均粒径8.7 $\mu$ m、直径をDとした場合に0.5D~2Dの範囲

の粒径を有する粒子の占有率(個数)82%の真球度が0.7以上の粒子が数平均で81%の、ポリエステル系粒子(C2)を得た。

得られたポリエステル粒子(C2)に水を添加して20重量%のポリエステル系粒子水分散体(D2)を得た。

住友化学製分散染料スミカロン・イエローSE-5G(C. I. ディスパース・イエロー5)、10重量部を水100重量部に分散させポリエステル系粒子分散体(D2)500重量部に加え、攪拌しながら50℃の加温し、80分間保持した。その後、冷却、濾過、洗浄を行い、真空中で乾燥し黄色ポリエステル粒子(E2Y)を得た。

同様に住友化学製分散染料スミカロン・レッドE-FBL(C. I. ディスパース・レッド80)、スミカロン・ブルーE-FBL(C. I. ディスパース・ブルー58)を用いて、ポリエステル粒子分散体(D2)からマゼンタ色ポリエステル粒子(E2M)、シアン色ポリエステル粒子(E2C)を得た。

得られた黄色ポリエステル粒子(E2Y) 100重量部に4級アンモニウム塩系荷電制御剤ポントロンTP-415(保土谷化学工業社製) 2重量部とを細川式超微粉砕機を用いて、メカノフュージョン的にポリエステル粒子表面にコートすることにより、黄色トナー(T2Y)を得、以下同様にマゼンタトナー(T2M)、シアントナー(T2C)を得た。

得られた着色トナーそれぞれ5重量部を実施例キャリア(平均粒径80 $\mu$ mの球状還元鉄粉) 95重量部と混合し、2成分系電子写真用現像剤を得た。キャリアと混合後のトナーの帯電量は

(T2Y) +35  $\mu$ C/g

(T2M) +42  $\mu$ C/g

(T2C) +39  $\mu$ C/g

であった。これらの現像剤を用い、OPCを感光体とする電子写真方式のカラーレーザープリンターにより紙上に連続5000枚の複写を行った。得られた複写物は、カブリおよびカスレがなく、鮮明で良好なる画像を示した。

(T3Y) -98  $\mu$ C/g

(T3M) -87  $\mu$ C/g

(T3C) -81  $\mu$ C/g

であった。これらの現像剤を用い、アモルファスシリコンを感光体とする電子写真方式の複写機により紙上に連続5000枚の複写を行った。得られた複写物はカブリおよびカスレがなく、鮮明で良好なる画像を示した。

この現像剤を用い、同様にオーバーヘッドプロジェクタ用の透明フィルム上に複写を行った。得られた複写物は分光透過特性に優れ、オーバーヘッドプロジェクタによりスクリーン上に投影された画像は濁りの無い鮮明なる色調を示した。

また帯電特性、流動特性、絶縁性等の温度依存性、また定着性、シャープメルト性、耐オフセット性、等にも特に問題は認められなかった。

#### (実施例4)

実施例1において得られた共重合ポリエステル(A1) 100重量部、カーボンブラック(エフテックス-8、キャボット社製) 5重量部、ブチ

この現像剤を用い、同様にオーバーヘッドプロジェクタ用の透明フィルム上に複写を行った。得られた複写物は分光透過特性に優れ、オーバーヘッドプロジェクタによりスクリーン上に投影された画像は濁りの無い鮮明なる色調を示した。

また帯電特性、流動特性、絶縁性等の温度依存性、また定着性、シャープメルト性、耐オフセット性、等にも特に問題は認められなかった。

#### (実施例3)

実施例2にて得られた黄色ポリエステル粒子(E2Y) 100重量部に荷電制御剤ポントロンS-34(オリエント化学工業社製) 2重量部とを細川式超微粉砕機を用いて、メカノフュージョン的にポリエステル粒子に打ち込み、黄色トナー(T3Y)を得、以下同様にマゼンタトナー(T3M)、シアントナー(T3C)を得た。

得られた着色トナーそれぞれ5重量部をキャリア(平均粒径80 $\mu$ mの球状還元鉄粉) 95重量部と混合し、2成分系電子写真用現像剤を得た。キャリアと混合後のトナーの帯電量は

ルセロソルブ31重量部とを、110℃にて溶解し、さらにホモミキサーにて混合分散した後、80℃の水173重量部を添加し着色共重合ポリエステル水系分散体(B4)を得た。

温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の1リットルセパラブルフラスコに、共重合ポリエステル水系分散体(B4) 834重量部、脱イオン水35重量部、および、ジメチルアミノエチルメタクリレート5.3重量部を入れ、70℃に昇温した。次に過硫酸アンモニウム0.2重量部を含む水溶液100重量部を40分間にわたって滴下した後、さらに60分間70℃に保った状態で反応を続けた。その結果、共重合ポリエステル水系分散体に存在したサブミクロンオーダーの粒子径の共重合体は粒子成長し、平均粒径8.5 $\mu$ m、直径をDとした場合に0.5D~2Dの範囲の粒径を有する粒子の占有率(個数)82%の真球度が0.7以上の粒子が数平均で90%の黒色ポリエステル粒子(C4)を得た。

得られた黒色ポリエステル粒子(C4) 100

重量部に乳化重合法により得られた平均粒径0.6 $\mu$ mのポリメチルメタクリレート微粉末10重量部を細川式超微粉砕機を用いて、メカノフュージョン的にポリエステル粒子表面に打ち込むことにより、黒色トナー(T4B)を得た。

得られたトナーそれぞれ5重量部をキャリア(平均粒径80 $\mu$ mの球状還元鉄粉)95重量部と混合し、2成分系電子写真用現像剤を得た。キャリアと混合後のトナーの帯電量は-80 $\mu$ C/gであった。これらの現像剤を用い、アモルファス・シリコンを感光体とする電子写真方式のカラー複写機により紙上に連続5000枚の複写を行った。得られた複写物はカブリおよびカスレが無く、鮮明で良好なる画像を示し、また特に微細線の再現にて優れていた。

また帯電特性、流動特性、絶縁性等の温度依存性、また定着性、シャープメルト性、耐オフセット性、等にも特に問題は認められなかった。

(比較例1)

実施例1により得られた共重合ポリエステル

(T5C) -31  $\mu$ C/g

であった。実施例1と同様にこれらの現像剤を用い、アモルファス・シリコンを感光体とする電子写真方式のカラー複写機により紙上に連続5000枚の複写を行った。得られた複写物は細線部にカスレが多く、良好な画像を得ることができなかった。

(比較例2)

比較例1により得られた着色ポリエステル粒子(D5Y)(D5M)(D5C)それぞれ100重量部に荷電制御剤ボントロンS-34(オリエント化学工業社製)2重量部を細川式超微粉砕機を用いてメカノフュージョン的にポリエステル粒子表面に打ち込むことにより、黄色トナー(T8Y)、マゼンタトナー(T8M)、シアントナー(T8C)を得た。

得られた着色トナーそれぞれ5重量部を実施例と同様にキャリア(平均粒径80 $\mu$ mの球状還元鉄粉)95重量部と混合し、2成分系電子写真用現像剤を得た。キャリアと混合後のトナーの帯電量

(A1)90重量部と、アゾ系黄色顔料、ローダミン系赤色顔料、フタロシアニン系青色顔料10重量部とをそれぞれボールミルにて予備混合し、ロールミルにて熔融混合し、微粉砕機にて粉砕、分球し平均粒径11 $\mu$ mの着色ポリエステル粒子(D5Y)(D5M)(D5C)を得た。

得られたそれぞれの着色ポリエステル粒子100重量部にシリカ微粉末アエロゾルR972(日本アエロゾル株式会社製)2重量部を細川式超微粉砕機を用いてメカノフュージョン的にシリカ微粉末をポリエステル粒子表面に打ち込むことにより、黄色トナー(T5Y)を得、マゼンタトナー(T5M)、シアントナー(T5C)を得た。

得られた着色トナーそれぞれ5重量部を実施例と同様にキャリア(平均粒径80 $\mu$ mの球状還元鉄粉)95重量部と混合し、2成分系電子写真用現像剤を得た。キャリアと混合後のトナーの帯電量は

(T5Y) -28  $\mu$ C/g

(T5M) -35  $\mu$ C/g

は

(T8Y) -41  $\mu$ C/g

(T8M) -37  $\mu$ C/g

(T8C) -35  $\mu$ C/g

であった。実施例1と同様にこれらの現像剤を用い、アモルファス・シリコンを感光体とする電子写真方式のカラー複写機により紙上に連続5000枚の複写を行った。得られた複写物は細線部にカスレが多く、良好な画像を得ることができなかった。

(発明の効果)

以上述べてきたように、本発明において用いられるポリエステル粒子は、帯電特性、流動特性、絶縁性等の温度依存性、また定着性、シャープメルト性、耐オフセット性、等に優れ、また特に荷電制御剤を併用した際に卓越した電荷安定性を示すため、連続複写時においてもカブリおよびカスレが無く、鮮明で良好なる画像を示し、また特に微細線の再現に優れるものである。